



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10073925 A**(43) Date of publication of application: **17.03.98**

(51) Int. Cl.

G03F 7/075
C08L 83/05
G03F 7/004
H01L 21/027

(21) Application number: **09140216**(22) Date of filing: **29.05.97**(30) Priority: **29.05.96 JP 08135048**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor:
KANI RIKAKO
NAKANO YOSHIHIKO
HAYASE SHUJI
MIKOSHIBA SATOSHI

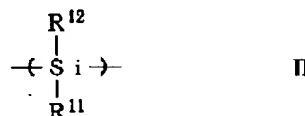
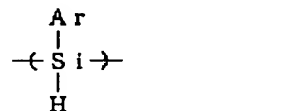
(54) **PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, PATTERN FORMING METHOD, AND MANUFACTURE OF ELECTRONIC PART**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition capable of precisely forming a fine pattern having a satisfactory sectional form with high sensitivity by containing a polysilane having a specified repeat unit and a benzophenone compound having an organic oxide.

SOLUTION: This photosensitive composition contains a polysilane having a repeat unit represented by the formula I and a benzophenone compound having an organic compound. In the formula I, Ar represents a substituted or unsubstituted aryl group. In this pattern forming method, a photosensitive composition containing a polysilane represented by the formula II and a benzophenone compound having an organic peroxide is used. In the formula II, R₁₁ represents hydrogen atom, a substituted or unsubstituted alkyl group, or a substituted or unsubstituted aryl group, R₁₂ represents a substituted or unsubstituted alkyl group or a substituted or unsubstituted aryl group.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-73925

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 1 1		G 0 3 F 7/075	5 1 1
C 0 8 L 83/05			C 0 8 L 83/05	
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平9-140216	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 5月29日	(72) 発明者	可児 利佳子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平8-135048	(72) 発明者	中野 義彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(32) 優先日	平8(1996) 5月29日	(72) 発明者	早瀬 修二 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外6名) 最終頁に続く

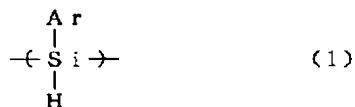
(54) 【発明の名称】 感光性組成物、パターン形成方法、および電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 露光感度が高く、断面形状が良好な微細パターンを精度よく形成することができる感光性組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランと、有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物とを含有する感光性組成物である。

【化1】



ここで、Arは置換または非置換のアリール基を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表わされる繰り返し単位を有するポリシランと、有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物とを含有する感光性組成物。

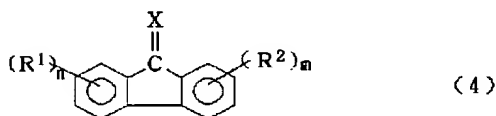
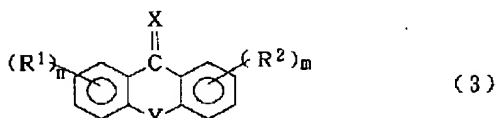
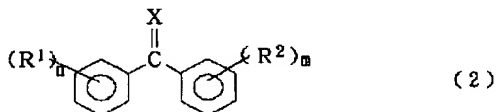
【化 1】



(ここで、式中、Ar は置換または非置換のアリール基を示す。)

【請求項 2】 前記有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物が、下記一般式 (2) ないし (4) で表わされる化合物の少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の感光性組成物。

【化 2】



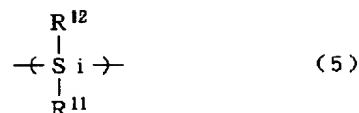
(ここで、式中、R¹、R² は互いに同一でも異なってもよく、有機過酸化物を有する基、X は酸素原子またはイオウ原子、Y は酸素原子、イオウ原子、-CH₂-、または-N(R³)-であり (R³ はアルキル基である)、m、n は 0~5 の整数である。m と n とは同時に 0 でない。)

【請求項 3】 ポリシランの架橋剤が配合されている請求項 1 または 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】 アルカリ可溶性の有機化合物が配合されている請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 5】 下記一般式 (5) で表わされる繰り返し単位を有するポリシラン、および有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物を含有する感光性組成物を含む膜を基板上に成膜する工程と、前記感光性組成物膜の所定の領域に光を照射して露光を施す工程と、前記露光後の感光性組成物膜の露光部を、アルカリ水溶液で溶解除去して現像する工程とを具備するパターン形成方法。

【化 3】



(ここで、式中、R¹¹ は水素原子、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基を示し、R¹² は、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基を示す。)

【請求項 6】 下記一般式 (5) で表わされる繰り返し単位を有するポリシラン、および有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物を含有する感光性組成物を含む膜を基板上に形成する工程と、前記感光性組成物膜の所定の領域に光を照射して露光を施す工程と、前記露光後の感光性組成物膜の露光部をアルカリ現像液で溶解除去して現像し、パターン化された感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜パターンを加熱処理してケイ素酸化物膜パターンを得る工程と、得られたケイ素酸化物膜パターンをエッチングマスクとして用いて、基板にパターンを転写する工程とを具備する電子部品の製造方法。

【化 4】



(ここで、R¹¹ は水素原子、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基を示し、R¹² は、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置や液晶表示装置などの電子素子の製造に使用されるパターン形成が可能な感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子、集積回路等の電子部品の作製にはフォトリソングによる微細加工技術が用いられている。フォトリソングを行なうに当たっては、例えば、まずシリコン単結晶ウェハ等にレジスト膜をスピンコーティングにより形成し、所望のパターンを有するマスクを介してレジスト膜に露光を行なう。次いで、露光後のレジスト膜に現像処理を施し、リンス等を行なうことによってレジストパターンを形成する。その後、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、ウェハをエッチングすることにより線形成や窓あけを行なう。

【0003】 ここでの微細加工技術において、製品の精

度は、大部分が使用されるレジストの性能、すなわち基板上での解像力、光感应性の精度、基板への接着性あるいはエッチングに対する耐性などに左右される。

【0004】近年、このようなレジストとしてポリシランへの期待が高まっており、例えば、特開昭62-228542号にはポリシランを用いてポジ型パターンを形成する技術が開示されている。ポリシランのようなケイ素含有化合物を含有するレジストを用いて形成されたパターンは、次のような特徴を有するからである。すなわち、このようなレジストパターンが酸素リアクティブイオンエッチング（酸素RIE）に供されると、レジスト膜表面にSiO₂的な膜が形成される。このため、レジストパターンは高い酸素RIE性を有している。

【0005】しかしながら、ここではポリシランに化学線を照射することにより揮発性の光解重合物を生成させ、生成した光解重合物を揮発させることでパターンが形成されている。したがって、このようなドライ現象で微細なパターンを精度よく形成することは非常に困難である。さらに、従来のポリシランを用いたパターン形成においては、感度の点でも未だ十分でないという問題点もあった。

【0006】これに対し、ポリシランを用いてウェットエッチングによりパターンを形成する方法が提案されている。ポリシランは、紫外線を照射して露光を施すことにより、分子量が減少する性質を有している。このため、基板等の上に形成されたポリシラン膜に対して選択的に露光を施した後、アルコール、ケトンなどの極性溶媒に選択的に溶解して現像することによってパターンが形成される。

【0007】しかしながら、ポリシラン単独からなる感光性組成物を用いてパターン形成を行なった場合には、数J/cm²の露光量が必要とされる。加えて、得られるパターンの断面形状および解像性が不十分になるという問題点もあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、ポリシランをレジストとして用いたパターン形成が以前より試みられているが、ポリシランのみを含有するレジストの場合、微細なパターンを精度良く形成することが難しく、かつ感度も不十分であることが多い。さらに、アルカリ現象でのパターン形成が可能となれば、パターン精度の向上が期待できるが、一般にポリシランはアルカリ水溶液に不溶であるため、アルカリ現象でのパターン形成を行なうことができない。

【0009】本発明は、上述したような問題に鑑みて、断面形状の良好な微細パターンを精度よく、しかも高い感度で形成することができる感光性組成物を提供することを目的とする。

【0010】また本発明は、アルカリ現象によって精度よく微細パターンを形成し得るパターン形成方法を提供

することを目的とする。

【0011】さらに本発明は、得られたパターンを用いて精度よく微細加工を行なう電子部品の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランと、有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物とを含有する感光性組成物が提供される。

【0013】

【化5】



(ただし、式中、Arは置換または非置換のアリール基を示す。)

【0014】また本発明によれば、下記一般式(5)で表わされる繰り返し単位を有するポリシラン、および有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物を含有する感光性組成物を含む膜を基板上に成膜する工程と、前記感光性組成物膜の所定の領域に光を照射して露光を施す工程と、前記露光後の感光性組成物膜の露光部を、アルカリ水溶液で溶解除去して現像する工程とを具備するパターン形成方法が提供される。

【0015】

【化6】



(ここで、式中、R¹¹は水素原子、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基を示し、R¹²は、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基を示す。)

【0016】さらに本発明によれば、下記一般式(5)で表わされる繰り返し単位を有するポリシラン、および有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物を含有する感光性組成物を含む膜を基板上に成膜する工程と、前記感光性組成物膜の所定の領域に光を照射して露光を施す工程と、前記露光後の感光性組成物膜の露光部をアルカリ現象液で溶解除去して現像し、パターン化された感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜パターンを加熱処理してケイ素酸化物膜パターンを得る工程と、得られたケイ素酸化物膜パターンをエッチングマスクとして用いて、基板にパターンを形成する工程とを具備する電子部品の製造方法が提供される。

【0017】

【化7】

5



(ここで、式中、 R^{11} は水素原子、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基を示し、 R^{12} は、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基を示す。)

【0018】以下、本発明の感光性組成物を詳細に説明する。

【0019】本発明の感光性組成物に含有されるポリシランは、電子線、X線等のエネルギー線を照射することで、ポリシランの側鎖の一方に導入されている水素原子が水酸基に変化して $\text{Si}-\text{OH}$ 結合が生成する。また、ポリシランの $\text{Si}-\text{Si}$ 主鎖についても、上述したようなエネルギー線を吸収して分解した後、大気中やレジストの塗膜中の酸素や水分を取り込んで $\text{Si}-\text{OH}$ 結合を生成し得る。

【0020】ここで、上記一般式(1)に示すようにポリシランの側鎖の他方にアリール基が導入されていると、こうして生成したシラノール性水酸基の酸性度が非常に高く、アルカリ水溶液に対して大きな溶解性を示す。しかも、側鎖にアルキル基が導入されている場合に比べて、生成したシラノール性水酸基が相互に反応し難く、互いに架橋等されることなく安定化する。したがって、シラノール性水酸基を有することのないポリシランからなる未露光部と、上述のようにしてシラノール性水酸基が生成されたポリシランからなる露光部とでアルカリ水溶液に対する溶解性に大きな差異が生じる。このため、アルカリ現像でポリシラン膜の露光部を選択的に溶解除去してポジ型パターンを得ることが可能となる。

【0021】しかも本発明の感光性組成物においては、未露光部が本質的にアルカリ水溶液に不溶であるので、必ずしもエネルギー線を照射した際にポリシランの $\text{Si}-\text{Si}$ 主鎖を分解せしめ、露光部と未露光部とでその分子量に差異を生じさせる必要はない。このため、上述したようなパターンを形成することができる。

【0022】また、本発明の感光性組成物は、光分解しやすいベンゾフェノン系過酸化物を含有しているため、感光性組成物膜を露光することにより過酸化物が分解されて、これが触媒として作用する。すなわち、前記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランの $\text{Si}-\text{Si}$ 主鎖の切断や、 $\text{Si}-\text{H}$ 基の活性化が起こり低分子量化することによって、安定なシラノール性水酸基($\text{Si}-\text{OH}$)が露光部において選択的に生成される。したがって、露光時の化学放射線に対する感光度を高めるうえで非常に有利である。

【0023】さらに、ベンゾフェノン系過酸化物は、本来アルカリ不溶性であるが、光分解により生じた生成物

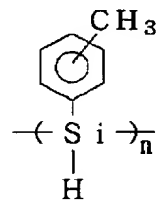
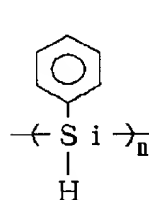
6

はアルカリ可溶性を有している。このようなベンゾフェノン系過酸化物の光分解によるアルカリ可溶化も、感光度の向上に寄与している。

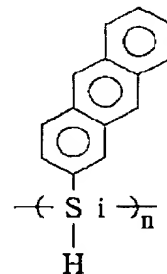
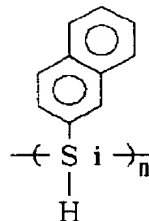
【0024】本発明の感光性組成物において、ポリシランの側鎖に導入されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、およびアントラニル基等が例示される。また、このようなポリシランは、ホモポリマーに限定されず、一般式(1)で表わされる繰り返し単位以外の繰り返し単位とのコポリマーであってもよい。ただしコポリマーの場合、一般式(1)で表わされる繰り返し単位が30%以上、さらには50%以上含有されることが好ましい。ポリシランの分子量については特に限定されないが、500~100,000さらには1,000~10,000のものが好ましい。何となれば、ポリシランの分子量が低すぎると耐久性の十分な塗膜を形成することが困難となり、逆にポリシランの分子量が高すぎると溶媒に対する溶解性が低下して、塗膜の形成等が煩雑となる傾向がある。ここで、本発明で用いられるポリシランの具体例を示す。

【0025】

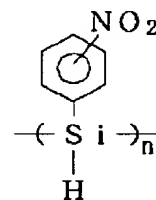
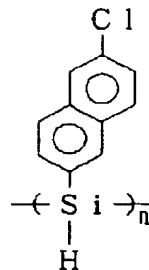
【化8】



30



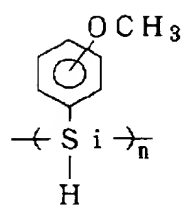
40



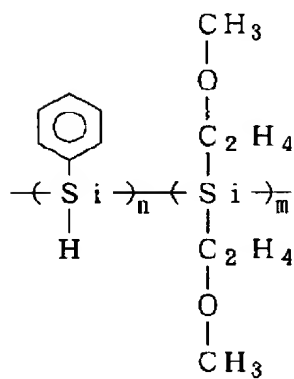
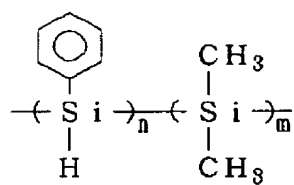
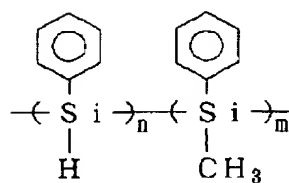
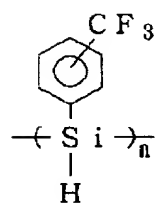
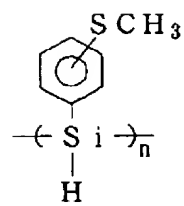
【0026】

【化9】

7

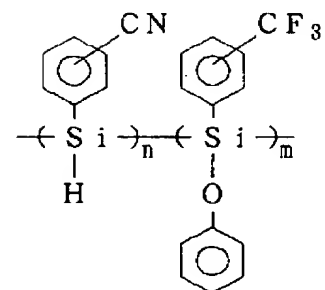
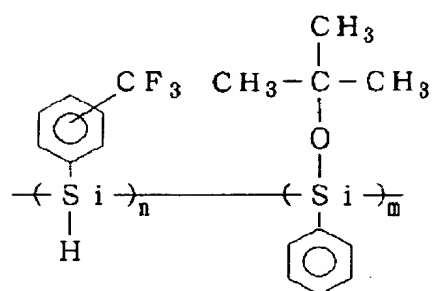
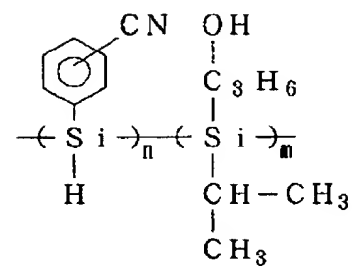
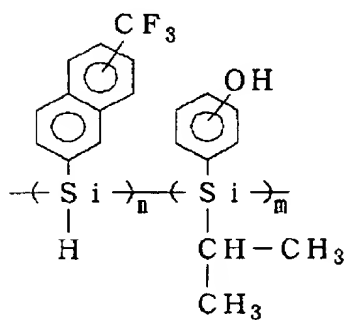
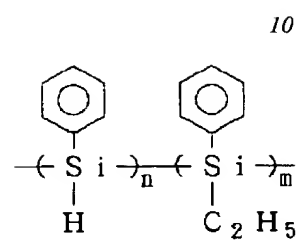
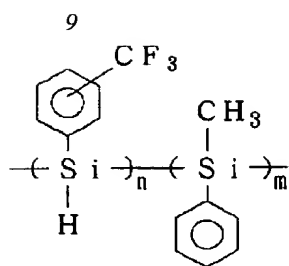


8



【0027】

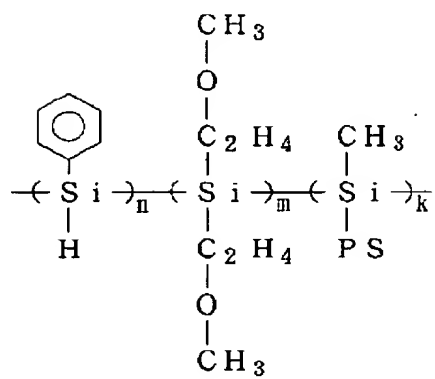
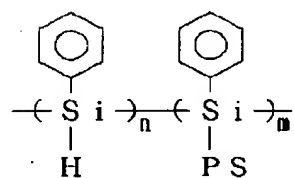
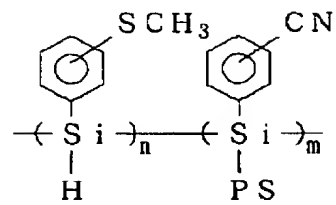
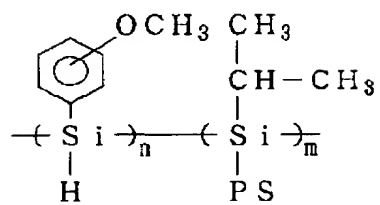
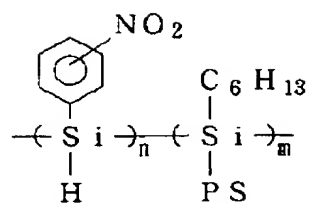
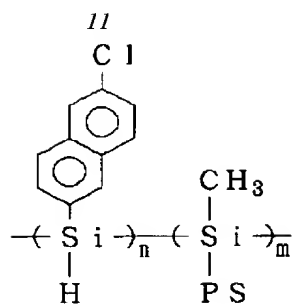
【化10】



【0028】

30 【化11】

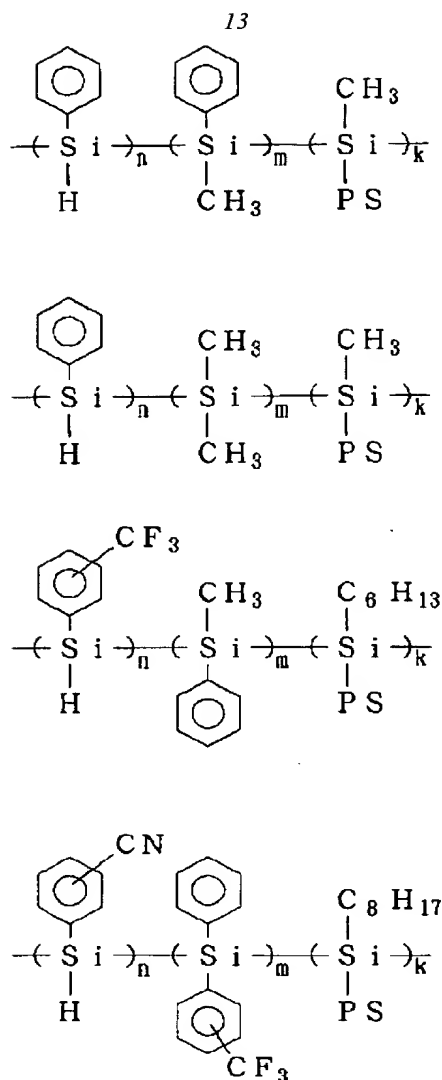
12



【0029】

【化12】

30



【0030】式中、m, n, kは重合度を示し、PSはポリシラン骨格である。

【0031】またこのようなポリシランは、ナトリウム触媒共存下で RSiHCl_2 の還元的カップリング反応、電解重合等により合成され得る。なお上述した通り、コポリマーを合成してもよく、例えば還元的カップリング反応により合成する場合、 $\text{R}'\text{R}''\text{SiHCl}_2$ の(R' , R'' は置換または非置換炭化水素基を示す)と共重合させればよい。さらに重合度を制御する観点から、 RSiACl (Aは末端基を示す)等を適宜共重合させてもよい。ただし、還元的カップリング反応でポリシランを合成すると、ナトリウム触媒がイオン性不純物となってポリシラン中に残留されるおそれがある。

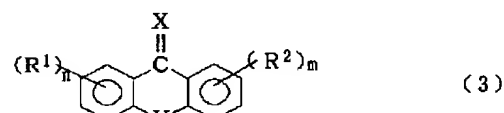
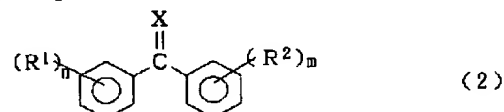
【0032】一方上述したようなポリシランは、チタンあるいはジルコニウム触媒共存下での RSiH_3 の脱水素反応で合成することも可能である。このとき、特にジルコニウム触媒を用いた脱水素反応を経て合成されたポリシランは、イオン性不純物が全く含有されないばかりか、ポリマー末端でケイ素原子と結合したシラノール性水酸基が生成されることもなく、感光性組成物としてア

ルカリ現像で微細なパターンを形成するうえで非常に有利となる。

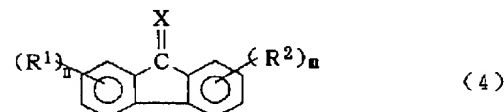
【0033】本発明の感光性組成物において、有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物としては、下記一般式(2)～(4)で表わされる化合物が好ましい。このようなベンゾフェノン系化合物は、化学放射線の照射により光分解しやすいので、ポリシラン側鎖の水素原子を活性化して容易にシラノール結合を生成することができる。

10 【0034】

【化13】



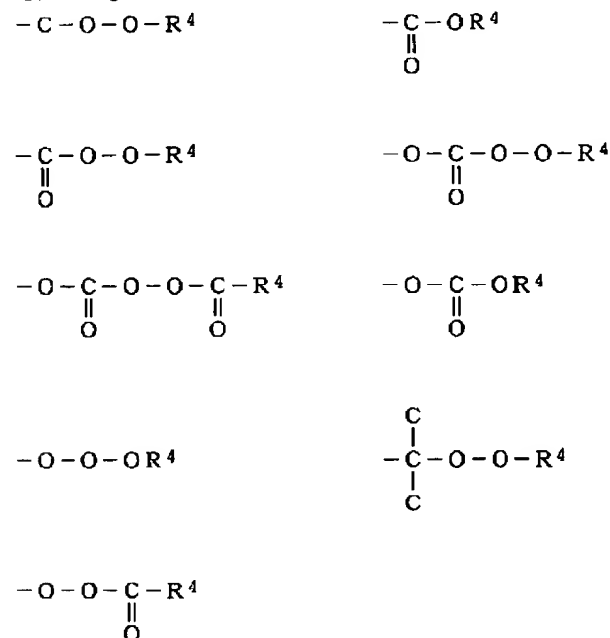
20



【0035】式中、 R^1 , R^2 は有機過酸化物を有する基であり、互いに同一であっても異なってもよく、具体的には以下に示す基が挙げられる。

【0036】

30 【化14】



40

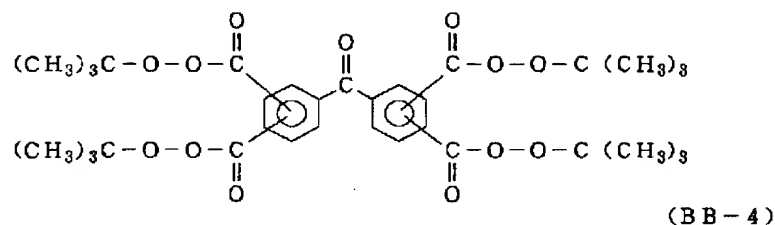
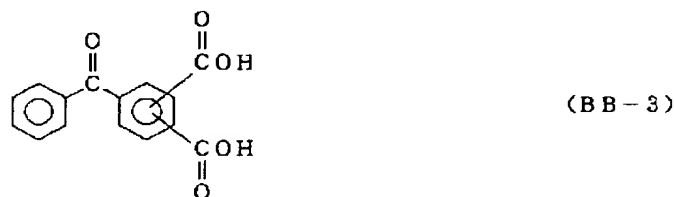
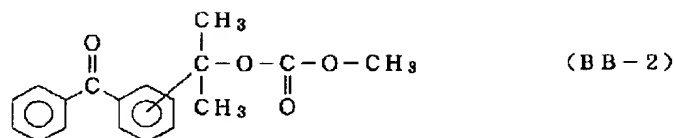
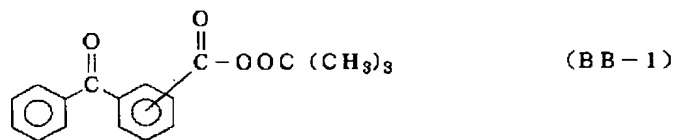
【0037】式中、 R^4 はアルキル基である。

50 【0038】また、Xは酸素原子またはイオウ原子、Y

15

は酸素原子、イオウ原子、 $-\text{CH}_2-$ 、または $-\text{N}(\text{R}^3)-$ であり(R^3 はアルキル基である)、 m 、 n は0~5の整数であるが、 m と n とは同時に0でない。なお、一般式(2)ないし(4)で表わされる化合物のうち、特に一般式(2)で表わされる化合物が好ましく、この場合、 $m=n=2$ であることが好ましい。

【0039】より具体的には、有機過酸化物を有するベ*



【0041】

【化16】

16

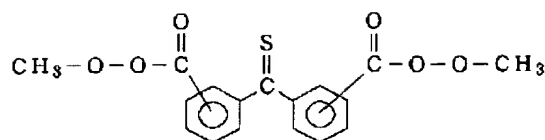
*ソゾフェノン系化合物としては、以下に示すような化合物が挙げられ、これらのなかでも3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)が特に好ましい。

【0040】

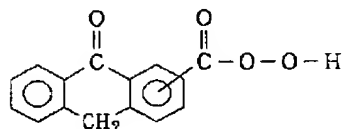
【化15】

17

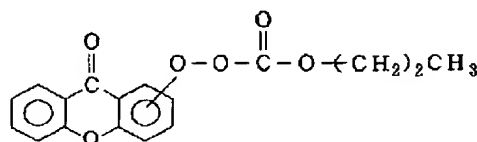
18



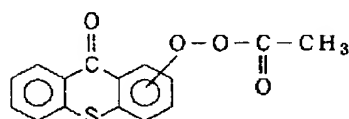
(BB-5)



(BB-6)



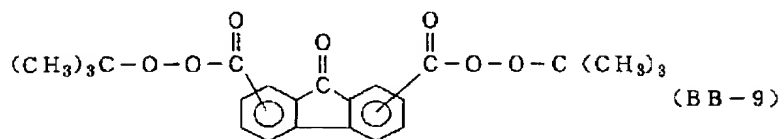
(BB-7)



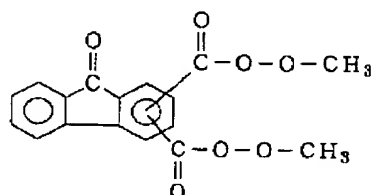
(BB-8)

【0042】

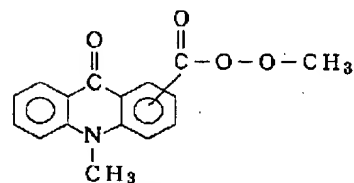
【化17】



(BB-9)



(BB-10)



(BB-11)

【0043】本発明の感光性組成物において、有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物の配合量は、ポリシラン100重量部に対して0.1～30重量部、より好ましくは1～15重量部である。0.1重量部未満であると露光時にポリシランとの反応が不十分になるおそれがあり、一方30重量部を超えると、ポリシランとの相溶性が低下して析出物が現れ、均一な膜を形成できなくなるおそれがある。また、パターン形成の際、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が低下するおそれがある。

【0044】本発明の感光性組成物においては、ポリシランの架橋剤をさらに配合してもよく、このようなレジ

ストを使用してパターンを形成した後、パターン中のポリシランを架橋させることによって、パターンの強度、耐熱性等の向上を図ることができる。ここでの架橋剤としては、ポリシランの側鎖に導入されている水素原子と熱的に反応し得る化合物、具体的にはテトラビニルシランやフェニレンジアルデヒド等分子中に不飽和基を2個以上有する不飽和化合物が用いられ得る。このとき不飽和化合物は、ポリシランに対し1wt%以上程度配合されれば、その効果を示す。ただし、不飽和化合物の配合量が多すぎると、ポリシランの架橋に寄与しない成分が増加して逆にパターンの耐熱性が低下するおそれがある。このため、不飽和結合の配合量の上限は30wt%

19

とすることが好ましい。

【0045】上述したような不飽和化合物が本発明の感光性組成物に配合される場合、シランと不飽和化合物との反応を促進し得るラジカル発生剤やイオン性触媒が架橋剤として通常併用される。このとき用いることのできるラジカル発生剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、およびトリフェニルt-ブチルペルオキシド等が挙げられる。また、イオン性触媒としては、塩化白金酸や塩化白金酸に不飽和基が配位した錯体等が挙げられる。また、ラジカル発生剤の配合量は、1~30wt%とすることが好ましく、イオン性触媒の配合量は0.1~5wt%に設定されることが望ましい。何となれば、ラジカル発生剤やイオン性触媒の配合量が少なすぎるとポリシランと不飽和化合物との反応が進行し難く、逆に配合量が多すぎると、かえってパターンの耐熱性が低下するおそれがあるからである。

【0046】また、本発明においては、アルカリ可溶性の有機化合物を配合してレジストを調製することも可能である。この場合、アルカリ水溶液に不溶である感光性組成物がアルカリ可溶性の有機化合物に対する溶解抑制剤となる一方、エネルギー線が照射されるとポリシランはシラノール性水酸基を生成してアルカリ水溶液に対し可溶化する。したがって、アルカリ現像で露光部が選択的に溶解除去されて、ポジ型パターンが形成され得る。

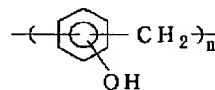
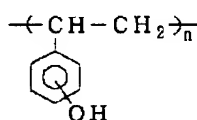
【0047】このようなアルカリ可溶性の有機化合物としては、フェノール性水酸基やカルボン酸残基を有するオリゴマーやポリマーを用いることができる。例えば、フェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、ビスフェノールA、および4-クロロ-3-

20

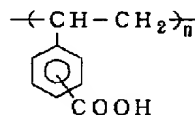
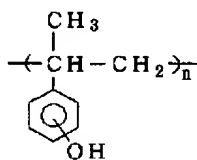
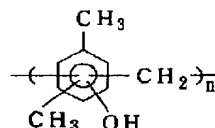
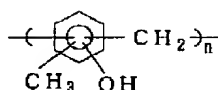
*クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合によって得られるノボラック樹脂；ポリ(p-ビニルフェノール)、ポリ(p-イソプロペニルフェノール)、ポリ(m-イソプロペニルフェノール)、またはp-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸メチルとの共重合体；p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸メチルとの共重合体；p-イソプロペニルフェノールとアクリル酸メチルとの共重合体；p-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸との共重合体；およびポリアミク酸等が挙げられる。ここで、本発明において用いられ得るアルカリ可溶性の有機化合物の具体例を示す。

【0048】

【化18】



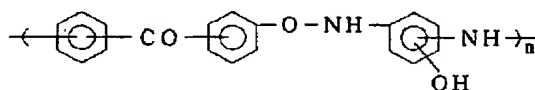
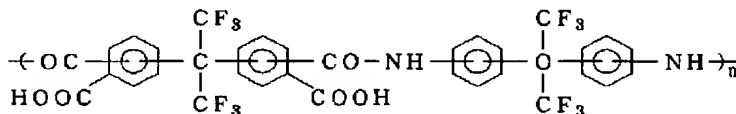
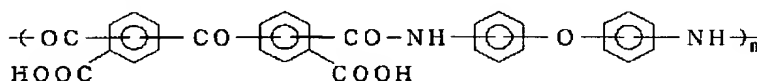
20



30

【0049】

【化19】



【0050】式中、nは重合度を示す。

【0051】本発明の感光性組成物において、アルカリ可溶性の有機化合物が配合される場合、アルカリ可溶性の有機化合物の配合量が9.5wt%以下に設定されることが好ましい。これは、アルカリ可溶性の有機化合物の

配合量が多すぎると感度が低下する傾向があるためである。なお、アルカリ可溶性の有機化合物の性能を十分に付与するうえでは、アルカリ可溶性の有機化合物の配合量を0.01wt%以上とすることが望まれる。

【0052】上述した成分に加えて、本発明の感光性組

成物においては、必要に応じてさらにラジカル発生剤や酸発生剤などを増感剤として添加してもよい。さらに、色素などを添加してその光励起を利用して感度を上げたり、露光域を制限することもできる。

【0053】なお、ラジカル発生剤とは化学放射線の照射によりラジカルを発生する化合物である。例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ジターシャリブチルペルオキシドなどの過酸化化合物；ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾインアルキルアリールチオエーテル、ベンゾイルアリールエーテル、ベンゾイルアルキルアリールチオエーテル、ベンジルアルアルキルエタノール、フェニルグリオクザルアルキルアセタール、ベンゾイルオキシムなどのアルキルアリールケトン；および有機ハロゲン化合物などを挙げることができる。

【0054】また、酸発生剤とは、化学放射線の照射により酸を発生する化合物であり、例えばオニウム塩、ハロゲン含有化合物、オルトキノンジアジド化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、およびニトロベンジル化合物が挙げられる。これらのなかでも、オニウム塩、

【0055】色素としては、クマリン系、シアニン系、メロシアニン系、およびアクリジン系等を使用することができる。

【0056】上述のような増感剤の配合量は、上記一般式(1)で表わされるポリシラン100重量部に対して、0.1~30重量部、より好ましくは1~10重量部である。

【0057】本発明の感光性組成物は、通常上述したポリシランと有機過化合物を有するベンゾフェノン系化合物と、必要に応じ配合されるポリシランの架橋剤やアルカリ可溶性の有機化合物とを適切な有機溶媒に溶解させることにより調製される。ここでの有機溶媒としては、具体的には、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルセロソルブ、*o*-ジクロロベンゼン、クロロホルム、エタノール、*i*-プロピルアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エチルセロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、および酢酸ブチル等が例示される。これらの有機溶媒は、単独でまたは混合物の形で用いることができる。

【0058】次に、本発明のパターン形成方法について詳細に説明する。

【0059】本発明のパターン形成方法においては、下記一般式(5)で表わされるポリシランと、有機過酸化化合物を有するベンゾフェノン系化合物とを含有する感光性組成物を用いる。

【0060】

【化20】



【0061】ここで、上記一般式(5)中、 R^{11} は、水素原子、置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基であり、 R^{12} は置換または非置換のアルキル基、もしくは置換または非置換のアリール基である。

【0062】すでに説明したようにベンゾフェノン系化合物は、光を照射することにより光分解して触媒として作用して、ポリシラン中のSi-Si主鎖の切断を起り易くする。すなわち、上記一般式(5)で表わされるポリシランと特定のベンゾフェノン系化合物とを含有する感光性組成物を含む塗膜の所定の領域に光を照射すると、この露光部においてポリシランが低分子化して安定なシラノール結合が選択的に生成される。

【0063】次いで、露光後の感光性組成物膜をアルカリ水溶液で現像することにより、感光性組成物膜の露光部のみが選択的に溶解除去されて、ポジ型パターンが形成される。なお、露光後の感光性組成物膜を加熱処理した場合には、露光部には架橋密度の高いポリシロキサンが形成される。このポリシロキサンは、ポリシランに比べて有機溶媒に溶解しにくい。したがって、このように加熱処理した後の感光性組成物膜を有機溶媒で現像処理すれば、感光性組成物膜の未露光部が選択的に溶解除去され、それによってネガ型のパターンが形成される。

【0064】このように、本発明によればポジ型、ネガ型のパターンを容易に形成することができる。特に、ポリシランとしてSi-H結合を有するポリシランを用いてポジ型パターンを形成する場合には、上述したような過酸化化合物を用いることによって、Si-Si主鎖の切断とともにSi-H結合の活性化が生じる。このため、感光性組成物膜の露光部におけるシラノール結合の生成が促進される。したがって、アルカリ現像液に対する溶解性が増大し、最終的に形成されるパターンの断面形状が良好になり、その解像性も向上する。

【0065】前記一般式(5)において、 R^{11} および R^{12} として導入され得るアルキル基は、特に限定されず、任意のアルキル基を用いることができる。また、 R^{11} および R^{12} として導入され得るアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、およびアントラニル基等が挙げられる。なお、一般式(5)において、 R^{11} が水素原子であり、 R^{12} がアリール基である場合には、上述した一般式(1)で表わされるポリシランに相当する。

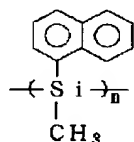
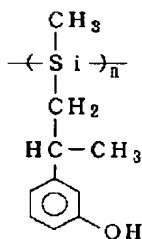
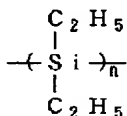
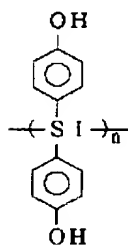
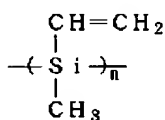
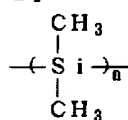
【0066】前記一般式(5)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランは、ホモポリマーに限定されず、前記一般式(5)で表わされる繰り返し単位以外の繰り返し単位とのコポリマーであってもよい。ただし、コポリマーの場合、一般式(5)で表わされる繰り返し単位

が30%以上、さらには50%以上含有されることが好ましい。ポリシランの分子量については限定されないが、500～100,000さらには、1,000～10,000のものが好ましい。何となれば、ポリシランの分子量が低すぎると耐久性の十分な塗膜を形成することが困難となる。一方、逆にポリシランの分子量が高すぎる場合には、溶媒に対する溶解性が低下して、塗膜の形成等が煩雑となる傾向がある。

【0067】すなわち、本発明のパターン形成方法においては、上述したような一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランに加えて、以下に示すようなポリシランを用いることができる。

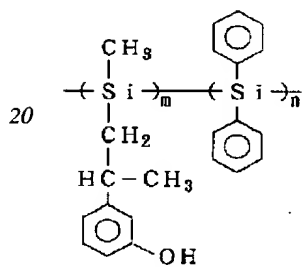
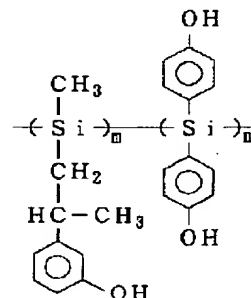
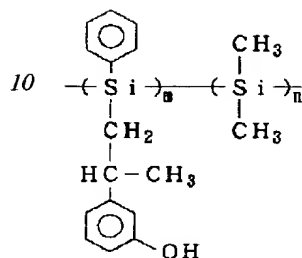
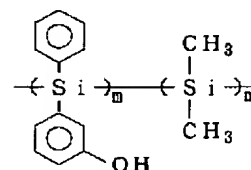
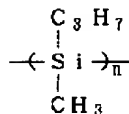
【0068】

【化21】



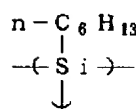
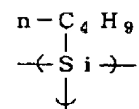
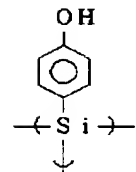
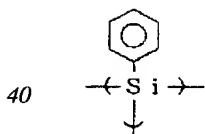
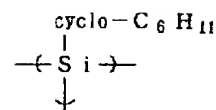
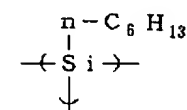
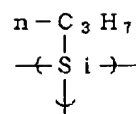
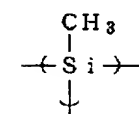
【0069】

【化22】



【0070】

【化23】



【0071】式中、m、nは重合度を示す。

【0072】また、このようなポリシランは、ナトリウム触媒共存下でRSiHCl₂の還元的カップリング反

25

応、電解重合等により合成され得る。なお上述したとおりコポリマーを合成してもよく、例えば還元的カップリング反応により合成する場合、 $R' R'' SiCl$ ₂ (R' 、 R'' は置換または非置換の炭化水素基を示す)と共重合させればよい。さらに重合度を制御する観点から、 $RSiHACl$ (A は末端基を示す)等と適宜共重合させてもよい。ただし、還元的カップリング反応でポリシランを合成すると、ナトリウム触媒がイオン性不純物としてポリシラン中に残留されるおそれがある。

【0073】前記一般式(5)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランのうち、 $Si-H$ 結合を有するポリシランは、上述した一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランの場合と同様に合成することができる。

【0074】本発明のパターン形成方法に用いられる感光性組成物に含有される、有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物としては、前記一般式(2)ないし(4)で表わされる化合物が好ましく用いられる。上述と同様の理由から、ベンゾフェノン系化合物の配合量は、好ましくはポリシラン100重量部に対して0.1

〜30重量部であり、1〜15重量部であることがより好ましい。

【0075】本発明のパターン形成方法に用いられる感光性組成物は、前記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランに代えて、前記一般式(5)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランを配合したものということができる。したがって、上述したようなラジカル発生剤や酸発生剤、さらにはアルカリ可溶性の有機化合物等を上述したような配合量で配合してもよい。また、感光性組成物の調製に用いられる有機溶媒としても、上述と同様のものを使用することができる。

【0076】上述したような感光性組成物を用いる本発明のパターン形成方法は、次のとおりである。すなわち、まず、上述したように調製されたレジスト液を所定の基板上に塗布し、得られた塗膜をプリベークすることによって、有機溶媒をある程度蒸発させレジスト膜を成膜する。次いで、レジスト膜表面上に、所望のマスクパターンを介して紫外線、KrFエキシマレーザ光、電子線、X線等のエネルギー線を照射する。なおエネルギー線としては、波長400nm以下の紫外線が好ましく、照射量は0.1mJ/cm²〜5J/cm²程度に設定されることが望まれる。またこのとき、密着露光、投影露光のいずれの方式も採用することができる。

【0077】このように露光を施すことにより、上述した感光性組成物中のベンゾフェノン系過酸化物が分解して触媒として作用して、ポリシランの主鎖の切断や-H結合の活性化を促進する。さらに、上述したようにベンゾフェノン系過酸化物の光分解に起因したアルカリ可溶化も生じる。こうして露光部のポリシランは、上述した通りシラノール性水酸基($Si-OH$)を生成してアル

26

カリ水溶液に対し可溶性を呈するので、続いてアルカリ現像を行なうことでレジスト膜の露光部が選択的に溶解除去され、ポジ型パターンが形成される。このとき、用い得るアルカリ水溶液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、およびコリン等の有機アルカリ水溶液；水酸化カリウム、および水酸化ナトリウム等の無機アルカリ水溶液が挙げられる。また、現像方法としては、浸漬法、スプレー法等の方式を採用することができる。なお、ここでは、アルカリ水溶液の代わりにフッ酸水溶液を用いてポジ型パターンを形成することも可能である。

【0078】得られたパターンは、水洗することにより現像剤成分を十分に除去することが望まれる。

【0079】ここで、図面を参照して、本発明の電子部品の製造方法の一例を説明する。

【0080】図1は、本発明の電子部品の製造工程の一例を示す断面図である。まず、図1(a)に示すように、シリコン基板1上に上述したような感光性組成物を含む膜2を形成し、所定のパターンを有するマスク3を介して露光4を照射する。

【0081】次いで必要に応じて熱処理した後、アルカリ水溶液で現像することにより感光性組成物膜の露光部が選択的に溶解除去されて、図1(b)に示すようなパターンニングされた感光性組成物膜5が得られる。現像後には、100〜500℃程度で1〜10分程度加熱することにより熱処理を施して、ケイ素酸化物膜パターンを形成する。

【0082】このようにして得られたケイ素酸化物膜パターンをエッチングマスクとして用いて基板をエッチングすることにより、図1(c)に示すようにパターンを忠実に基板1に転写することができる。このときのエッチング方法としては、ウェットエッチング法やドライエッチング法のいずれを用いることもできるが、3μm以下の微細なパターンを形成する場合にはドライエッチング法が好ましい。

【0083】ウェットエッチングを行なう場合のウェットエッチング剤は、エッチング対象に応じて選択することができる。例えば、シリコン酸化膜をエッチング対象とする場合には、フッ酸水溶液、フッ化アンモニウム水溶液等が好ましく、アルミニウムをエッチング対象とする場合には、リン酸水溶液、酢酸水溶液、硝酸水溶液等が好ましい。また、クロム系膜をエッチング対象とする場合には硝酸セリウムアンモニウム水溶液等が用いられる。

【0084】ドライエッチングを行なう場合のドライエッチング用ガスとしては、 CF_4 、 C_2F_6 、 CCl_4 、 BCl_3 、 Cl_2 、 HCl 、および H_2 等を挙げることができる。必要に応じてこれらのガスは組み合わせて使用される。エッチングの条件としては、微細パターンが形成される物質の種類と用いられたレジストとの

組み合わせに基づいて、反応槽内のウェットエッチング剤の濃度、ドライエッチング用ガスの濃度、反応温度、反応時間等を決定するが、特にその方法等に制限されない。

【0085】上述したようなエッチング後には、基板上に残存する平坦化層および本発明の感光性組成物を使用して形成されたパターンは、必要に応じて、例えば、ナガセ化成社製品名：J-100等の剥離剤、酸素ガスプラズマ等によって除去する。なお、エッチングマスクとして用いたケイ素酸化物膜パターンは、強度、耐熱性等に優れているので、そのまま絶縁膜として使用してもよい。

【0086】本発明は、二層レジストシステムに適用して電子部品を製造することも可能である。図2に、この場合の電子部品の製造工程の一例を表わす断面図を示す。

【0087】まず、図2(a)に示すように、微細加工する目的の基板11の上に平坦化層12および上述したような感光性組成物を含む膜（レジスト膜）13を順次形成する。ここで用いる基板11としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線等が形成され段差を有するシリコンウェハ、ブランクマスク等を挙げることができる。平坦化層12は、基板上に平坦化剤を塗布した後、通常50～250℃好ましくは80～220℃で0.5～120分好ましくは1～90分乾燥させることによって、所望の厚さで形成することができる。また平坦化剤は、半導体集積回路等の製造において支障を生じない程度の純度を有するものであればいかなるものでもよい。このような平坦化剤としては、例えば置換ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂からなるポジ型レジスト、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルブチラル等挙げることができる。これらの樹脂は、単独または混合物の形で用いられる。

【0088】次いで得られた平坦化層12の上に、感光性組成物を含む溶液を塗布した後、50～200℃好ましくは80～120℃で0.5～120分好ましくは1～60分プリベークして所望の厚さのレジスト膜13を成膜する。なお、ここでのレジスト液の塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布法、浸漬法、噴霧法、印刷法等を採用することができる。またレジスト膜の厚さは、塗布方法、レジスト液中のポリシラン濃度、粘度等により任意に調整することが可能である。

【0089】続いてこのレジスト膜13に対して、所定のパターンを有するマスク14を介して露光光15を照射した後、必要に応じて熱処理する。さらに、アルカリ水溶液で現像することによりレジスト膜13の露光部が選択的に溶解除去されて図2(b)に示すようなパター

ニングされたレジスト膜16が得られる。なお、現像後には、必要に応じて50～200℃、0.5～120分程度の熱処理好ましくはステップベークを施してもよい。こうした熱処理を施すことで、本発明の感光性組成物において架橋剤が配合されていると、パターン中のポリシランのケイ素原子が架橋剤を介し結合してポリシランの架橋が進行する。したがって、パターンの強度、耐熱性が向上する。またポリシランの架橋剤が配合されていない場合でも、大気中等の酸素を取り込んでポリシランのケイ素原子が酸素原子を介して結合し得るので、ポリシランの架橋に基づくパターンの強度、耐熱性等の向上が期待できる。

【0090】さらにこのとき、上述したような熱処理を施す前に形成されたパターンを露光し、ポリシランの光酸化、ラジカル発生剤からのラジカル生成等を予め励起させて、熱処理時のポリシランの架橋の進行を助長させてもよい。ここでもポリシランの架橋剤は特に配合されていなくても、ポリシランのケイ素原子は大気中等の酸素を取り込んだうえで三次元的に強固に架橋し得る。しかもこうした露光を行なうことで、ポリシランの主鎖を切断した際に、酸素原子を介してケイ素原子を再結合せしめ、極めて強度、耐熱性等の優れたガラスマトリックスを形成することができる。結果として、得られたガラスマトリックスのパターンをそのまま表面保護膜、絶縁膜等として利用することも可能となる。

【0091】次に、形成された感光性組成物膜パターン16をマスクとして露出する平坦化層12を酸素ガスプラズマまたは適当な溶媒を用いてエッチングする。このとき、より好ましいのは酸素ガスプラズマを用いた酸素リアクティブイオンエッチング法（酸素RIE）であり、通常 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torr、0.01～10 W/cm²で1～120分間処理する。ここで、本発明の感光性組成物を使用して形成されたパターンは、酸素RIEに曝されることによって、表面層に二酸化ケイ素(SiO₂)またはそれに類似した膜が形成され、露出した平坦化層の10～100倍の耐酸素RIE性を有するようになる。このため、パターンから露出した平坦化層部分が酸素RIE法により選択的に除去され、図2(c)に示すようにパターンニングされた炭素膜17が得られる。

【0092】こうして得られた感光性組成物膜パターン16および炭素膜パターン17をエッチングマスクとして用いて、上述したような方法で基板11をエッチングすることによりパターンが忠実に転写されて、図2(d)に示すような微細加工された基板18が得られる。

【0093】エッチング後には、基板の上に残存する炭素膜パターン17および感光性組成物膜パターン16を、例えば、フッ酸、有機溶剤等の剥離液、酸素ガスプラズマ等によって除去することにより図2(e)に示す

29

微細加工された基板が得られる。

【0094】なお上述の工程以外に、その目的に応じてさらに工程を付加することも何等差し支えない。例えば、本発明の感光性組成物を含むレジスト層と平坦化層または平坦化層と基板との密着性を向上させる目的から各液の塗布前に行なう前処理工程、レジスト膜の現像後に現像液を除去する目的で行なうリンス工程、ドライエッチングの前に行なう紫外線の再照射工程等を挙げることができる。また、以上は本発明の感光性組成物を多層レジストシステムに適用する場合について示したが、本発明の感光性組成物は、従来の単層レジストに適用することも可能である。

【0095】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【0096】（実施例I）

（ポリフェニルシランの合成）アルゴン雰囲気下 -20°C で、乾燥したジエチルエーテル60mlとジルコノセンジクロル5.34gとを混合して攪拌した。この混合溶液に1.5Mのメチルリチウムを少量ずつ添加して、70分間攪拌した。さらに 0°C で30分間、混合溶液を攪拌した後、ジエチルエーテルを取り除いて白い固体を得た。生成したこの白い固体を昇華することによりジルコノセンジメチルを調製した。

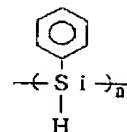
【0097】次に、得られたジルコノセンジメチルをフェニルシランに添加して、フェニルシランを室温下で5時間重合させることにより粗製のポリマーを得た。なお、フェニルシランとジルコノセンジメチルとの配合比は、モル比で50:1とした。次いで、得られた粗製のポリマーをトルエンに溶解し、メタノール中に攪拌しながら投入してポリマーを再沈させた。さらに、ポリマーを同様にメタノール中で2回再沈させた後、 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥して、重量平均分子量約6,000の下記

30

化学式で表わされるポリフェニルシラン（AA-1）を得た。

【0098】

【化24】



(AA-1)

10 【0099】（実施例I-1）平均分子量が4,000である以外は上述の（AA-1）と同一構造のポリフェニルシラン100重量部と、3,3',4,4'-テトラ（ t -ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTBT）10重量部とをトルエンに溶解してトルエン溶液（感光性組成物）を得た。このトルエン溶液（感光性組成物）をシリコン基板上に回転塗布した後、 100°C で3分間プリベークして厚さ $0.6\mu\text{m}$ のレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を1000mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 25°C 、60秒間現像してレジストパターンを形成し、得られたパターンを純水でリンスした。その結果、パターン形状の良好なポジ型パターンが精度よく形成された。

20 【0100】（実施例I-2～I-8）下記表1に示す組成の感光性組成物を調製し、同表1に示す露光、現像条件とする以外は、実施例（I-1）と同様の工程にしたがって、さらに7種類のポジ型パターンを形成した。30 その結果、いずれの実施例においてもポジ型パターンが精度よく形成された。

【0101】

【表1】

表 1

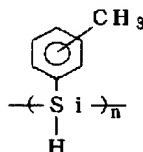
実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
ポリシラン	AA-1	100	100	100					
	AA-2				100	100			
	AA-3						100	100	
	AA-4								100
過酸化物	BB-1	10		10					
	BB-4		10						
	BB-9				10		10	10	
									10
膜厚 (μm)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
プリベーク temp/time		100℃ 3分	100℃ 3分	100℃ 3分	100℃ 3分	100℃ 3分	100℃ 3分	100℃ 3分	100℃ 3分
露光光 (nm) 露光量		254 200	254 160	KrF 200	254 200	254 200	254 100	254 200	254 100
現像液		a	a	a	a	b	b	a	a
現像時間 (秒)		60	60	60	60	60	60	60	60

* 1 : 露光量の単位は mJ/cm^2 * 2 : 現像液 a は 2.38% 濃度のテトラメチルアンモニウム
ヒドロキシド水溶液、現像液 b はコリン

【0102】ここで用いたポリシランを、その略号とともに以下に示す。

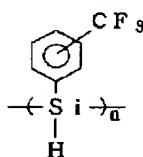
【0103】

【化25】



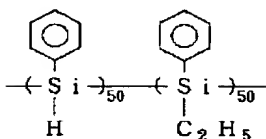
(AA-2)

(平均分子量: 5,000)



(AA-3)

(平均分子量: 4,000)



(AA-4)

(平均分子量: 10,000)

【0104】上記式中、nは重合度を示す。

【0105】(比較例I-1) 実施例(I-1)と同様のポリシラン100重量部を含むトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液をシリコン基板上に回転塗布した後、100℃で5分間プリベークして厚さ0.6 μm のレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254 nmの紫外線を500 mJ/cm^2 照射して露光を施した。露光

後のレジスト膜を、2.38 wt% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25℃、60秒間現像してレジストパターンを形成した。得られたパターンの解像性はよくなく、パターンの断面形状は台形であった。

【0106】(比較例I-2) 実施例(I-1)と同様のポリシラン100重量部と、t-ブチルパーオキシベンゾート10重量部とをトルエンに溶解してトルエン溶液(感光性組成物)を調製した。このトルエン溶液

30 (感光性組成物) シリコン基板上に回転塗布し、100℃で5分間プリベークして厚さ0.6 μm のレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254 nmの紫外線を500 mJ/cm^2 照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を2.38 wt% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25℃、60秒間現像してレジストパターンを形成した。得られたパターンの解像性はよくなく、パターンの断面形状は台形であった。

【0107】(実施例I-9) 平均分子量が5,000である以外は上述の(AA-1)と同一構造のポリフェニルシラン100重量部、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)10重量部、このポリシランの架橋剤となるラジカル発生剤としてのベンゾイルペルオキシド4重量部および不飽和化合物であるフェニレンジアルデヒド6重量部をトルエンに溶解させて、トルエン溶液(感光性組成物)を調製した。得られた感光性組成物をシリコン基板上に回転塗布し、100℃で5分間プリベークして厚さ0.6 μm のレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから

33

波長254nmの紫外線を100mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25℃、60秒間現像してレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンを純水でリンスした。その結果、パターン形状の良好なポジ型パターンが精度よく形成された。

【0108】さらに、このパターンを徐々に加熱して100℃～200℃のステップベークを30分程度施した。熱処理後においても、パターン形状は損なわれることがなく、しかも熱処理後のパターンの表面硬度は鉛筆硬度で3Hと十分な強度を有していることが確認された。

【0109】（実施例I-10）実施例（I-9）と同様のポリシラン10重量部、3,3',4,4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTB）1重量部、およびアルカリ可溶性の有機化合物である平均分子量12,000のポリビニルフェノール10重量部をトルエンに溶解させてトルエン溶液（感光性組成物）を調製した。得られたトルエン溶液（感光性組成物）をシリコン基板上に回転塗布し、100℃で5分間プリベークして厚さ0.6μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を100mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を1.19wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25℃、60秒間現像してレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンを純水でリンスした。その結果、パターン形状の良好なポジ型パターンが精度よく形成された。

【0110】（比較例I-3）平均分子量が5,000である以外は上述の（AA-1）と同一構造のポリシラン10重量部と、アルカリ可溶性の有機化合物である平均分子量12,000のポリビニルフェノール10重量部とをトルエンに溶解させてトルエン溶液（感光性組成物）を調製した。得られた感光性組成物をシリコン基板上に回転塗布し、100℃で5分間プリベークして厚さ0.6μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を100mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を1.19wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25℃、60秒間現像を試みたが、パターンは形成されなかった。

【0111】（実施例I-11）平均分子量が7,000である以外は上述の（AA-1）と同一構造のポリフェニルシラン5重量部、3,3',4,4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTB）1重量部、およびアルカリ可溶性の有機化合物であるポリアミク酸（30℃で測定した濃度0.5g/dlのN-メチル-2-ピロリドン溶液の固有粘

34

度：0.54dl/g）10重量部をγ-ブチロラクトンに溶解させてレジスト液を調製した。得られたレジスト液をシリコン基板上に回転塗布した後、100℃で5分間プリベークして厚さ1.2μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を100mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を0.56wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25℃、10秒間の現像を行なってレジストパターンを形成した。その結果、パターン形状の良好なポジ型パターンが精度よく形成された。

【0112】さらに、このパターンに対し、150℃で1時間、250℃で1時間、400℃で1時間の熱処理を施したところ、パターン中のポリアミク酸が十分にイミド化されてポリイミドを主体とする膜パターンを得ることができた。

【0113】（実施例I-12）平均分子量が12,000である以外は上述の（AA-1）と同一構造のポリフェニルシラン10重量部と、3,3',4,4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTB）1重量部とをトルエンに溶解してトルエン溶液（感光性組成物）を調製した。得られたトルエン溶液（感光性組成物）をシリコン基板上に回転塗布し、100℃で5分間プリベークして厚さ0.7μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を100mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25℃、60秒間現像した。その結果、線幅1.0μmのパターンが形成された。

【0114】さらに、このパターンを室温から400℃まで徐々に昇温したところ、誘電率2.8%、体積抵抗率1×10¹³Ωの絶縁膜が得られた。

【0115】（実施例I-13）以上の説明では、パターン露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像してポジ型パターンを形成したが、本発明の感光性組成物を用いてネガ型パターンを形成することもできる。

【0116】以下、図面を参照して本発明の感光性組成物を用いたネガ型パターンの形成方法を説明する。図3は、ネガ型パターンの形成工程を表わす断面図である。

【0117】まず、図3（a）に示すように、基板21上に所定の幅および厚さの配線22を所定の間隔で形成する。続いて、本発明の感光性組成物の溶液を、ポジ型の場合と同様にして基板上に塗布し、乾燥することによって図3（b）に示すようなレジスト膜23を形成する。

【0118】次いで、得られたレジスト膜23に、図3（c）に示すように低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスク24を介して選択的に照射して露光を施す。パターン露光の条件は、ポジ型の場合と同様とすることができ

る。続いて、150～200℃で1～10分間加熱処理を施した後、トルエン、キシレン等の有機溶媒で30～120秒間現像する。これらの工程により、図3(d)に示すようにレジスト膜の未露光部が選択的に溶解除去される。その結果、スルーホール25が開孔されてネガ型のレジストパターン26が得られる。

【0119】なお、得られるパターンの形状は、このようなネガ型パターンの方が優れているが、ポジ型パターンは環境に影響の少ないアルカリ水溶液を使用できるという利点を有している。

【0120】本実施例では、次のようにしてネガ型パターンを形成した。すなわち、前述の実施例(I-12)で説明した工程において、パターン露光後の膜を150℃で3分間加熱した。さらに、加熱後のレジスト膜をトルエンで90秒間現像したところ、前述と同様に線幅1.0μmで反転パターンが形成された。

【0121】このパターンを室温から400℃まで徐々に昇温したところ、誘電率2.8、体積抵抗率 $1 \times 10^{13} \Omega$ の絶縁膜が得られた。

【0122】(実施例I-14～I-21) 上述した実施例(I-1)～(I-8)と同様の感光性組成物を二層レジストに適用して、下層にパターンを転写した。具体的には、まず基板上に東京応化製OFBR800を塗布し、250℃で10分間ブリベークすることにより、膜厚1.0μmの炭素系膜を形成した。さらに、上述と同様の条件で本発明の感光性組成物を含む膜を形成した後、同様の条件でパターンニングして感光性組成物膜パターンを形成した。

【0123】得られたパターンをエッチングマスクとして用いて、1000WRF plasumadischageを2.2 Torrの酸素下で炭素系膜のエッチングを行なった。その結果、線幅0.15～0.25μmのパターンが炭素系膜に転写された。

【0124】本発明の感光性組成物を用いて得られたパターンを用いることにより、感光性組成物膜のパターンを再現性よく下地である炭素系膜に転写可能であることがわかる。

【0125】(実施例I-22～29) 上述の実施例(I-1)～(I-8)と同様の感光性組成物を用いて、前述と同様の条件でシリコンウェハ基板上にパターンを形成した。得られたパターン膜を300℃で5分間ベークした後、これをエッチングマスクとして用いて、35SCCM、25mTorr、20Vのバイアスを印加してシリコンウェハをエッチングした。その結果、0.15～0.25μmのパターンがシリコンウェハに転写された。

【0126】本発明の感光性組成物を用いて形成されたパターンを用いることにより、感光性組成物膜パターンを再現性よくシリコンウェハに転写できることがわかる。

【0127】(実施例II) 本実施例においては、有機過酸化物を有するベンゾフェノン系化合物を、前記一般式(5)で表わされる繰り返し単位を有するポリシランに配合してなる感光性組成物を用いて、パターン形成を行なった。

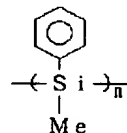
【0128】まず、以下のようにして本実施例で用いるポリシランを合成した。

【0129】(ポリシランAA-11の合成) メチルフェニルジクロロシラン16.6gをトルエンに溶解し、50wt%トルエン溶液を調製した。一方、1リットル用フラスコ中に収容した100mlのトルエンに細断した金属Na8.4gを分散させ、この分散液中に先の50wt%トルエン溶液を少しずつ滴下して混合溶液を得た。この混合溶液を2時間攪拌した後、混合溶液の温度を室温まで下げ、アルゴン雰囲気下で濾過した。得られた濾液を濃縮し、これをメタノールに滴下してポリマーを析出させた。次いで、得られたポリマーを減圧乾燥して再びトルエンに溶解し、水洗した。さらに、水洗後のポリマーを同様にメタノールに滴下することによって、ポリマーを調製した。

【0130】上述したような操作を5回繰り返してポリマーを得、これを減圧乾燥することにより、重量平均分子量約15,000の下記化学式で表わされる有機ポリシラン(AA-11)を得た。

【0131】

【化26】



(AA-11)

【0132】式中、nは重合度を示す。

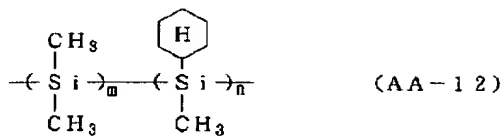
【0133】(ポリシランAA-12の合成) ジメチルジクロロシラン10gとメチルシクロヘキシルジクロロシラン16.6gとをトルエンに溶解し、50wt%トルエン溶液を調製した。一方、1リットル用フラスコ中に収容した100mlのトルエンに、細断した金属Na8.4gを分散させ、この分散液に先の50wt%トルエン溶液を110℃で少しずつ滴下して混合溶液を得た。この混合溶液を2時間還流した後、室温まで温度を下げてアルゴン雰囲気下で濾過した。得られた濾液を濃縮し、これをメタノール中に滴下してポリマーを析出させた。次いで、得られたポリマーを減圧乾燥して再びトルエンに溶解し、水洗した。さらに、水洗後のポリマーを同様にメタノールに滴下することによってポリマーを調製した。

【0134】上述したような操作を5回繰り返してポリマーを得、これを減圧乾燥することによって、重量平均分子量約22,000の下記化学式で表わされる有機ポリシラン(AA-12)を得た。

37

【0135】

【化27】

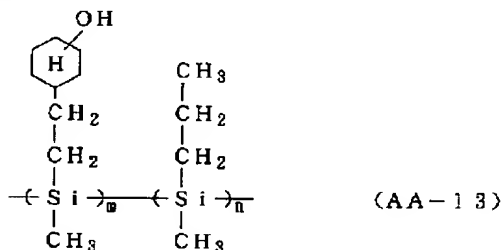


【0136】式中、m、nは重合度を示す。

【0137】（ポリシランAA-13の合成）2-（4-ジシクロヘキセニルエチル）メチルジクロロシラン 0.25モルと、メチルプロピルジクロロシラン0.25モルとをトルエン500mlに溶解してトルエン溶液を得た。一方、1リットル用フラスコ中に収容した100mlのトルエンに、細断した金属Na 8.4gを分散させ、この分散液に先のトルエン溶液を110℃で少しずつ滴下して混合溶液を得た。この混合溶液を2時間還流した後、室温まで温度を下げてアルゴン雰囲気下で濾過した。得られた濾液を濃縮し、これをメタノール中に滴下してポリマー（ポリシラン）を析出させ、得られたポリマーをテトラヒドロフラン溶液とし、この中にジボランのテトラヒドロフラン溶液を200ml滴下した。さらに、3NのNaOH水溶液30ml、30% H_2O_2 水溶液を前述の溶液に順次滴下することによって、ポリシランの側鎖のビニル基を水酸基に変化させた。以上の工程により、重量平均分子量約100,000の下記化学式で表わされる有機ポリシラン（AA-13）を得た。

【0138】

【化28】



【0139】式中、m、nは重合度を示す。

【0140】（実施例II-1）前記化学式（AA-11）で表わされる平均分子量15,000のポリシラン100重量部と3,3',4,4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTB）10重量部とをトルエンに溶解させてレジスト液を調製した。このレジスト液をシリコン基板上に回転塗布した後、乾燥して厚さ0.5μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を400mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を、2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して25℃、60秒の現像を行なった。その結

38

果、パターン形状の良好なポジ型パターンが精度よく形成された。

【0141】（比較例II-1）実施例（II-1）と同一構造のポリシラン100重量部をトルエンに溶解させて、レジスト液を得た。このレジスト膜をシリコン基板上に回転塗布した後、乾燥して厚さ0.5μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を400mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を、2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して現像を試みた。しかしながら、パターンは全く形成されなかった。

【0142】（比較例II-2）比較例（II-1）と同様のポリシランを使用し、露光量を2000mJ/cm²とした以外は、比較例（II-1）と同様にしてパターン形成を試みた。その結果、パターンは形成されたが、その断面形状は台形状であり、矩形の断面を有するレジストパターンを形成することはできなかった。

【0143】（実施例II-2）前記化学式（AA-12）で表わされるポリシラン100重量部と、3,3',4,4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTB）10重量部とをトルエンに溶解させてレジスト液を調製した。このレジスト液をシリコン基板上に回転塗布した後、乾燥して厚さ0.5μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を400mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を、2.48wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して25℃、60秒の現像を行なった。その結果、パターン形状の良好なポジ型パターンが精度よく形成された。

【0144】（実施例II-3）実施例（II-1）と同一構造のポリシラン5重量部と、3,3',4,4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTB）0.5重量部と、アルカリ可溶性の有機化合物である平均分子量12,000のポリビニルフェノールをトルエンに溶解させてレジスト液を調製した。このレジスト液をシリコン基板上に回転塗布した後、乾燥して厚さ0.6μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を400mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を、1.19wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して25℃、60秒の現像を行なった。その結果、パターン形状の良好なポジ型パターンが精度よく形成された。

【0145】（比較例II-3）実施例（II-1）と同一構造のポリシラン5gと、アルカリ可溶性の有機化合物である平均分子量12,000のポリビニルフェノール10gとをt-ブチル乳酸エステル100gに溶解させ

てレジスト液を得た。このレジスト液をシリコン基板上に回転塗布した後、100℃で5分プリベークして厚さ0.6μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を400mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を、1.19wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して25℃、60秒の現像を試みた。しかしながら、パターンは全く形成されなかった。

【0146】(実施例II-4) 前記化学式(AA-13)で表わされるポリシラン5gと、アルカリ可溶性の有機化合物であるポリアミク酸(30℃で測定した濃度0.5g/dlのN-メチル-2-ピロリドン溶液の固有粘度:0.54dl/g)10gと、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)0.5gとをγ-ブチロクロトン100gに溶解させてレジスト溶液を得た。得られたレジスト液をシリコン基板上に回転塗布した後、100℃で5分間プリベークして厚さ1.2μmのレジスト膜を成膜した。次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を、0.56wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して25℃、10秒間を現像を行なった。その結果、パターン形状の良好なポジ型パターンが精度良く形成された。

【0147】さらに、このパターンに対し150℃で1時間、250℃で1時間、400℃で1時間の熱処理を施した。熱処理後には、パターン中のポリアミク酸が十分にイミド化されてポリイミド樹脂を主体とする膜パターンを得ることができた。

【0148】(実施例II-5) 前記化学式(AA-11)で表わされる構造単位を有する平均分子量12,000のポリシラン5gと、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)0.5gとをトルエン100gに溶解して、10%のレジスト溶液を得た。得られたレジスト溶液を基板上に回転塗布した後、100℃で5分間プリベークして厚さ0.7μmのレジスト膜を成膜した。

【0149】次いで、マスクパターンを介してレジスト膜に低圧水銀ランプから波長254nmの紫外線を400mJ/cm²照射して露光を施した。露光後のレジスト膜を、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して25℃、90秒間現像した。その結果、線幅0.5μmのパターンが形成された。

【0150】このパターンを室温から400℃まで徐々に昇温したところ、誘電率2.8%、体積抵抗率1×10¹³Ω・cmの絶縁膜が得られた。

【0151】なお、前述した工程において、パターン露

光後のレジスト膜を150℃で加熱し、トルエンで90秒間現像したところ、前述と同様に線幅1.0μmの反転パターンが形成された。

【0152】このパターンを室温から400℃まで徐々に昇温した結果、誘電率2.8%、体積抵抗率1×10¹³Ω・cmの絶縁膜が得られた。

【0153】(実施例II-6) 上述の実施例(II-1)と同様の感光性組成物を二層レジストに適用して、下層にパターンを転写した。具体的には、まず、基板上に東京応化製OFBR800を塗布し、250℃で10分間ベークすることにより膜厚1.0μmの炭素系膜を形成した。さらに上述と同様の条件でパターンニングすることによって、感光性組成物膜パターンを形成した。

【0154】得られたパターンをエッチングマスクとして用いて、1000WRF plasumadischargeを2.2 Torrの酸素下で炭素系膜のエッチングを行なった。その結果、線幅0.25μmのパターンが炭素層の転写された。

【0155】以上の結果から、本発明のパターン形成方法により作製されたパターンを用いると、感光性組成物パターンを再現性よく炭素層に転写できることがわかる。

【0156】(実施例II-7) 上述の実施例(II-1)と同様の感光性組成物を用いて、前述と同様の条件でシリコンウェハ基板上にパターンを形成した。得られたパターン膜を300℃で5分間ベークした後、これをエッチングマスクとして用いて、35SCCM、25mTorr、20Vのバイアスを印加してシリコンウェハをエッチングした。その結果、線幅0.15~0.25μmのパターンがシリコンウェハに転写された。

【0157】本発明のパターン形成方法により作製されたパターンを用いると、感光性組成物膜パターンを再現性よくシリコンウェハに転写できることがわかる。

【0158】(実施例II-8) 図4を参照して、本発明を2層配線の形成に適用した例について説明する。

【0159】図4(a)は、配線層および絶縁層が積層された基板31の最表面に、本発明の感光性組成物を含むレジスト膜37が形成された構成を示す断面図である。なお、半導体基板31の中には、例えばMOSFET、ダイオード等の素子(図示せず)が形成されている。この構成は、以下のようにして形成した。すなわち、まず、半導体基板31上に厚さ約0.8μmの酸化ケイ素膜32をCVD法により形成し、この酸化ケイ素膜32上には、Al-Si-Cuからなる厚さ約0.7μmの下層配線34と、SiO₂からなる層間絶縁膜33とをCVD法により順次形成した。下層配線34および層間絶縁膜23の上にはAl-Si-Cuからなる厚さ約0.7μmの上層配線層35を形成した。このとき、上層配線膜には約0.7μmの段差を生じた。

【0160】次いで、この上層配線層35の上にフォト

41

レジストを塗布し、得られた塗膜を200℃30分間N₂雰囲気中で加熱することによって、厚さ約1.5μmの下層レジスト膜36を形成した。

【0161】さらに、下層レジスト膜36の上に、実施例(II-1)と同様の感光性組成物を塗布し、厚さ約0.2μmの感光性組成物膜37を形成することによって、図4(a)に示す構造を得た。

【0162】この感光性組成物膜37を実施例(II-1)と同様の方法でパターンニングすることにより、図4(b)に示すようなパターン化された感光性組成物膜37Aを形成した。

【0163】得られた感光性組成物膜パターン37Aをエッチングマスクとし、O₂ガスをを用いRIE法により下層レジスト膜36を選択的にエッチングした。さらに、感光性組成物膜パターン37Aとパターン化された下層レジスト膜36Aとをエッチングマスクとし、CCl₄等の塩素系ガスをを用いRIE法により上層配線層35の露出された領域をエッチング除去することにより、図4(c)に示すように上層配線35Aを形成した。

【0164】以下、CF₄ガスをを用いたRIE法により感光性組成物膜パターン37Aを除去し、O₂プラズマ中で下層レジスト膜36を炭化することによって除去し、図4(d)に示すような2層配線を得た。

【0165】(実施例II-9)図5を参照して、本発明のパターン形成方法を金属配線の形成に適用した例を説明する。

【0166】図5(a)は、金属膜および下層レジスト層が積層された基板41の最表面に、本発明の感光性組成物を含むレジスト膜が形成された構成を示す断面図である。なお、半導体基板41中には、例えばMOSFET、ダイオード等の素子(図示せず)が形成されている。この構成は、以下のようにして形成した。すなわち、まず、半導体基板41の上にCVD法により厚さ0.8μmの酸化ケイ素膜42を形成した。次いで、この酸化ケイ素膜42上に、チタン含有タングステン(Ti-W)膜43と、厚さ約0.1μmの金(Au)膜44とをスパッタ法により順次形成した。

【0167】次いで、このAu膜44の上に、フォトレジストを塗布し、130℃で60分間、N₂雰囲気中で加熱することによって、厚さ約1.5μmの下層レジスト膜45を形成した。

【0168】さらに、下層レジスト膜45の上に、実施例(II-1)と同様の感光性組成物を塗布し、厚さ約0.3μmの感光性組成物膜46を形成することによって、図5(a)に示す構造を得た。

【0169】この感光性組成物膜46を実施例(II-1)と同様の方法でパターンニングすることにより、パターン化された感光性組成物膜46Aを形成した。この感光性組成物膜パターン46Aをエッチングマスクとし、O₂ガスをを用い、約5Paの圧力下でのRIE法によ

42

り、下層レジスト膜45を選択的にエッチング除去して溝48を形成した。得られた溝48の底部に露出したTi-W膜43およびAu膜44を電極として用い、電解メッキ法により溝中に厚さ約1μmのAuメッキ膜49を形成した。以上の工程により、図5(b)に示すような構造を得た。

【0170】さらに、10%のフッ酸溶液を用いて感光性組成物膜パターン46Aを除去し、O₂プラズマ中で下層レジスト膜45Aを炭化することによって除去した。これらの処理を施すことによって、図5(c)に示すようにAuメッキ膜49をAu膜44の上に突出させた。

【0171】次いで、イオンミリング法によって露出しているAu膜44を除去した後、フッ素系ガスをを用いて露出したTi-W膜43を除去した。以上の工程によって、図5(d)に示すようなAu配線50を形成した。

【0172】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、断面形状が良好で解像性に優れた微細なレジストパターンを、高い露光感度で形成し得る感光性組成物が提供される。また、本発明によれば、アルカリ現像によって精度よくパターンを形成し得るパターン形成方法が提供される。

【0173】かかる方法により形成されたレジストパターンをエッチングマスクとして用いた本発明の電子部品の製造方法を用いると、基板等に超微細なパターンを忠実に転写することができる。さらに、本発明を用いて形成されたレジストパターンは、高抵抗、高強度という絶縁膜として優れた特性を有しているので、半導体デバイスのパッシベーション膜や層間絶縁膜として有効に利用することができ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子部品の製造方法を実施する工程の一例を示す断面図。

【図2】本発明の電子部品の製造方法を実施する工程の他の例を示す断面図。

【図3】本発明の感光性組成物を用いた絶縁膜パターン形成工程の一例を示す断面図。

【図4】本発明の電子部品の製造方法を実施する工程の他の例を示す断面図。

【図5】本発明の電子部品の製造方法を実施する工程の他の例を示す断面図。

【符号の説明】

- 1, 11, 21, 31, 41…基板
- 2, 13, 23, 37, 46…感光性組成物膜
- 3, 14, 24…マスク
- 4, 15…露光光
- 5, 16, 37A…感光性組成物膜パターン
- 12…炭素膜
- 17…炭素膜パターン

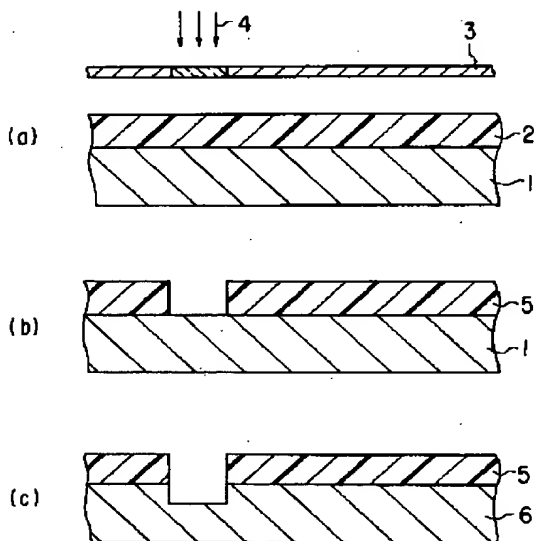
43

44

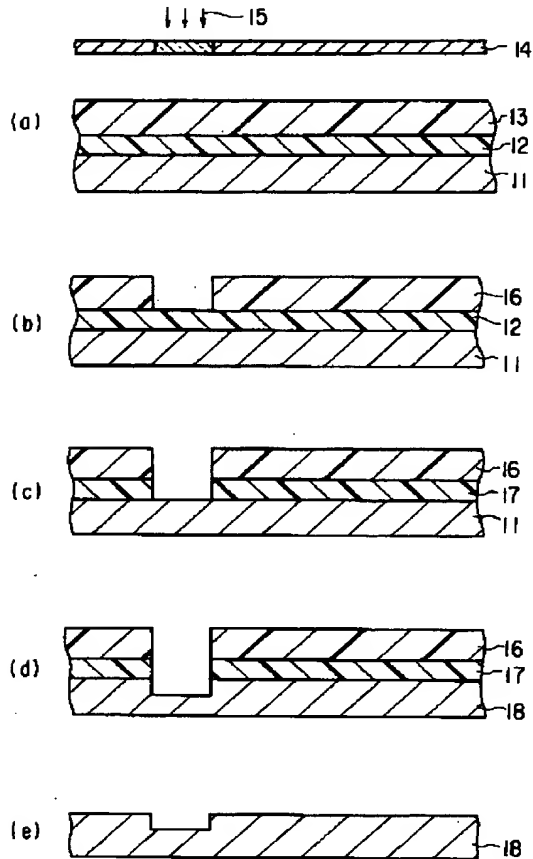
- 18…微細加工された基板
 22…配線
 25…スルーホール
 32, 42…酸化ケイ素膜
 33…下層配線
 34…層間絶縁膜
 35…上層配線層

- 36, 45…下層レジスト膜
 43…Ti-W膜
 44…Au膜
 48…Auメッキ膜
 49…下層配線
 50…配線

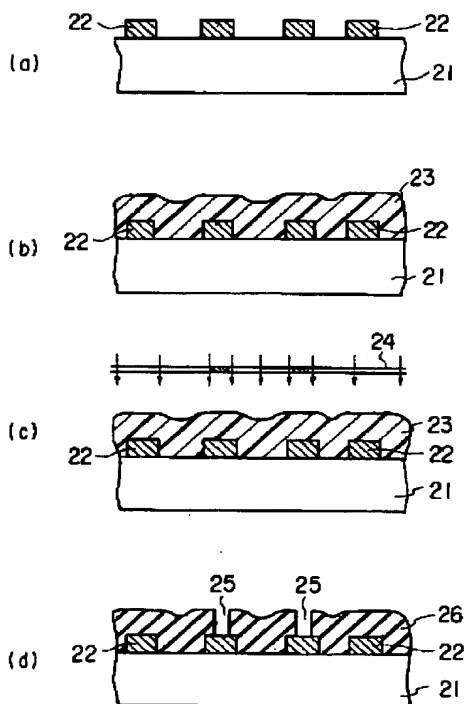
【図1】



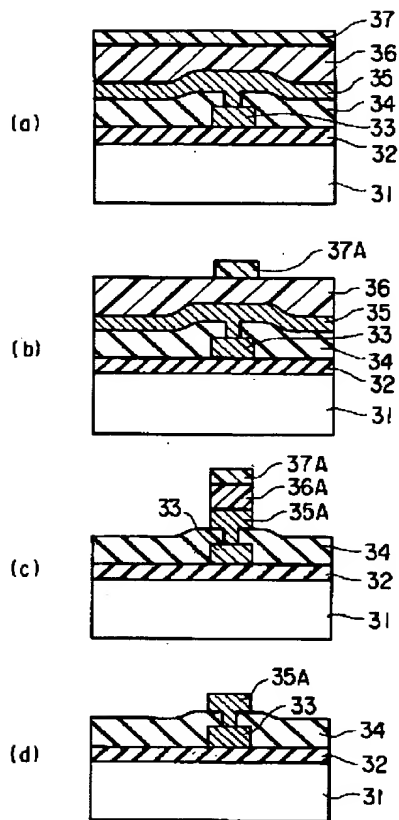
【図2】



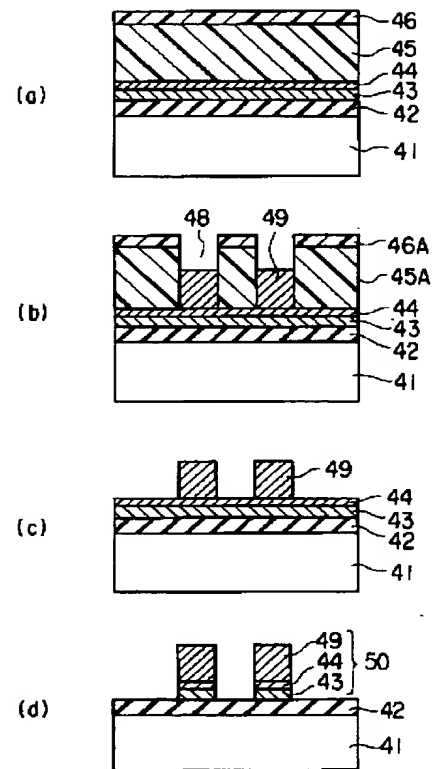
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 御子柴 智

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内